

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

REC'D 05 MAY 2004



WIPO PCT

|  |   |  |
|--|---|--|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire  | <b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/PEA/416) |  |
| Demande internationale No. .<br>PCT/FR 03/01110  | Date du dépôt international (jour/mois/année)<br>09.04.2003   | Date de priorité (jour/mois/année)<br>10.04.2002 |
| Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB<br>B27K3/36 |   |  |
| Déposant<br>LAPEYRE et al.   |   |  |

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.  
  
☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).  
  
Ces annexes comprennent 3 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- I ☒ Base de l'opinion
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

|   |   |
|---|---|
| Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale<br>23.06.2003   | Date d'achèvement du présent rapport<br>04.05.2004  |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international<br><br> Office européen des brevets<br>D-80298 Munich<br>Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d<br>Fax: +49 89 2399 - 4465 | Fonctionnaire autorisé<br><br>Fourgeaud, D<br><br>N° de téléphone +49 89 2399-7047<br><br> |

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n°

PCT/FR 03/01110

**I. Base du rapport**

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale *(les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17))* :

**Description, Pages**

1-4, 6, 7, 10                      version publiée  
5, 8, 9                              reçue(s) le 10.03.2004 avec lettre du 03.03.2004

**Revendications, No.**

1-18                                  version publiée

**Dessins, Feuilles**

1/1                                    version publiée

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: ,qui est:

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).  
☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).  
☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.  
☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.  
☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.  
☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.  
☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.  
☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description,      pages :  
☐ des revendications,    nos :  
☐ des dessins,            feuilles :

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n°

**PCT/FR 03/01110**

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport.)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

|  |      |                |                       |
|--|------|----------------|-----------------------|
| 1. Déclaration                         |      |                |                       |
| Nouveauté                              | Oui: | Revendications | Revendications 1-15   |
|  | Non: | Revendications | Revendications 16-18  |
| Activité inventive                     | Oui: | Revendications | Revendications 1-15   |
|  | Non: | Revendications | Revendications 16-18  |
| Possibilité d'application industrielle | Oui: | Revendications | Toutes revendications |
|  | Non: | Revendications |                       |

2. Citations et explications

**voir feuille séparée**

**Concernant le point V**

**Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1: DATABASE CA [en ligne] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; DAWSON, BERNARD S. W. ET AL: 'Reactivity of radiata pine sapwood towards carboxylic acid anhydrides' retrieved from STN Database accession no. 130:268671 CA XP002222940 & HOLZFORSCHUNG (1999), 53(2), 195-198 , 1999,
- D2: DATABASE CA [en ligne] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; VACA-GARCIA, C. ET AL: 'Cellulose esterification with fatty acids and acetic anhydride in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide medium' retrieved from STN Database accession no. 128:168867 CA XP002255518 & JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (1998), 75(2), 315-319 , 1998,
- D3: DATABASE CA [en ligne] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SOC. ANON. DITE. PROGIL. PATENT NO. KIND DATE APPLICATION NO. DATE: 'Coating composition containing phenolic resins' retrieved from STN Database accession no. 18:22009 CA XP002255519 & GB 215 722 1 (SOC. ANON. DITE. PROGIL. PATENT NO. KIND DATE APPLICATION NO. DATE) 11 décembre 1924 (1924-12-11)

**1.1.** Le document **D2** divulgue (cf. résumé) un procédé d'estérification de la cellulose par un mélange d'acide gras et d'anhydride acétique, en présence d'un catalyseur (LiCl et N,N dimethylacetamide). Cette méthode a lieu en milieu homogène puisqu'elle est préférentiellement appliquée à de la sciure. Ceci favorise ainsi une rapide mise en contact des réactifs entre eux, et donc également une cinétique plus rapide.

**1.2.** L'objet de la revendication 1 de la présente demande diffère de D2 en ce que l'on procède à une imprégnation, ce qui signifie une cinétique plus lente et un temps de contact prolongé entre les matières lignocellulosiques et les réactifs chimiques. De plus, cette imprégnation a lieu en milieu hétérogène car concernant plus particulièrement des pièces de bois. Enfin, un anhydride mixte est choisi comme agent chimique d'imprégnation, hormis l'anhydride mixte d'acide acétique/benzoïque.

**1.3.** D1 quand à lui dévoile un procédé de mise en contact de pièces de pins avec un anhydride mixte d'acides benzoïque/acétique, qui est explicitement exclu de la revendication 1 de la présente demande.

**1.4.** L'objet de la revendication 1 est donc nouveau (Article 33(2) PCT).

**2.1.** Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme étant de proposer un procédé de traitement de pièces de bois permettant de conserver les propriétés mécaniques et l'aspect de ladite pièce, inconvénients typiquement rencontrés avec les procédés de l'art antérieur.

**2.2.** La solution de ce problème proposée dans la revendication 1 de la présente demande est considérée comme impliquant une activité inventive (Article 33(3) PCT), car même si dans D1 on peut voir une imprégnation dans le procédé décrit, seul un anhydride mixte est cité, et aucun autre document de l'art antérieur ne procède à un traitement d'une pièce de bois avec un autre anhydride. D'autre part comme mentionné ci-dessus, D2 procède à une mise en contact en milieu homogène, et non pas hétérogène, il est donc difficile de parler d'imprégnation.

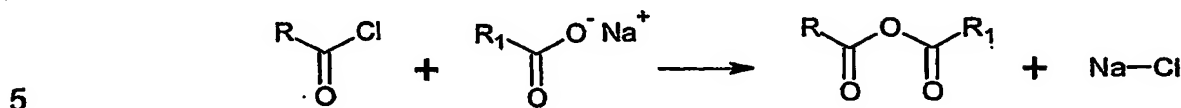
**2.3.** Aucune combinaison de l'enseignement de documents de l'art antérieur ne permet d'arriver au sujet de la revendication 1 de la présente demande sans faire preuve d'activité inventive (Article 33(3) PCT).

**2.4.** Les revendications 2-15 dépendent de la revendication 1 et satisfont donc également, en tant que telles, aux conditions requises par le PCT en ce qui concerne la nouveauté et l'activité inventive.

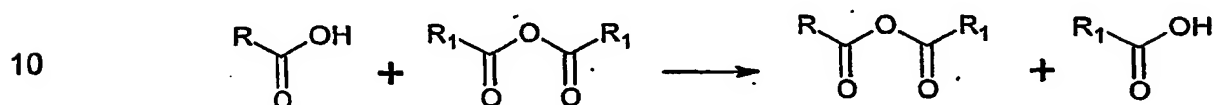
**3.** Concernant les revendications indépendantes 16-18 orientées toutes trois sur un produit obtenu par le procédé d'imprégnation objet de la revendication 1, leur sujet n'est pas considéré comme nouveau car rien ne permet de distinguer ces pièces de bois traitées des pièces de bois obtenues par des procédés différents de l'art antérieur. Une nouvelle méthode de fabrication d'un produit ne suffit pas à rendre un produit nouveau lui aussi. Le sujet des revendications 16-18 n'est donc pas nouveau (Article 33(2) PCT).

**4.** La possibilité d'application industrielle découle de façon évidente de ce qui précède.

Selon une deuxième méthode : à partir d'un chlorure d'acide et d'un sel d'acide carboxylique selon la réaction suivante :



Selon une troisième méthode : à partir d'un anhydride d'acide carboxylique linéaire et d'un acide gras, selon la réaction suivante.

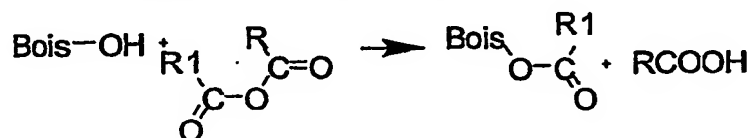


Les radicaux R, R<sub>1</sub> sont des chaînes aliphatiques de longueurs différentes. A titre d'exemple non limitatif, on pose que R est de longueur plus petite que R<sub>1</sub>.

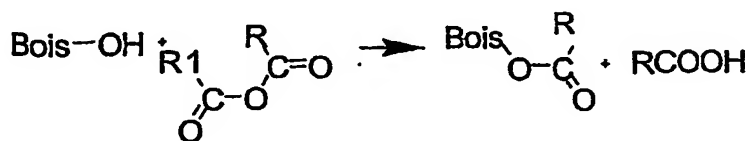
15 R représente par un exemple un acide carboxylique de C2 à C4 (acétique, propionique ou butyrique tandis que R<sub>1</sub> est un acide gras de C6 à C24 saturés ou insaturés (hexylique, octanoïque ou oléique par exemple).

Les anhydrides mixtes peuvent être utilisés purs ou en mélange, et dans ce cas provenir être issus d'un mélange de différents <sup>acides</sup> carboxyliques, à partir desquels  
20 on réalise la synthèse de l'anhydride mixte recherché.

A partir de l'anhydride mixte obtenu par l'une au moins des méthodes mentionnées précédemment, on procède alors à l'imprégnation d'une pièce de bois, de manière à greffer l'anhydride mixte (par exemple de l'anhydride acétique/octanoïque) sur ladite pièce de bois, ce greffage consistant en une  
25 estérification du bois selon la réaction suivante :



Ou inversement au niveau du rôle entre R et R<sub>1</sub>



Une méthode permettant de déterminer la présence de chaînes hydrocarbonées consiste à traiter un échantillon provenant de la pièce de bois par une solution de NaOH afin d'hydrolyser les fonctions esters et transformer les chaînes hydrocarbonées en acide carboxylique. Ces derniers sont ensuite  
5 identifiés par des méthodes classiques chromatographiques telles que HPLC, GC, etc...

Un exemple de ces méthodes ~~est~~ <sup>consiste</sup> à partir d'une pièce de bois ou d'un matériau lignocellulosique dont les fonctions hydroxyles ont été acylées par au moins deux agents hydrocarbonés différents, ~~donnant~~ <sup>à</sup> ~~lieu~~ <sup>er</sup> à des mélanges  
10 d'esters, par exemple des acétates et des octanoates de matière lignocellulosique.

Ce mélange d'esters peut être caractérisé de la façon suivante : un échantillon de bois ou de matière lignocellulosique traité par le procédé revendiqué est broyé jusqu'à une granulométrie d'au moins 80 mesh puis introduit dans une fiole contenant une solution aqueuse d'éthanol (70%). Après agitation  
15 pendant au moins une heure, une quantité suffisante d'une solution aqueuse de NaOH (0,5 M) est ajoutée et l'agitation est poursuivie pendant 72 h pour effectuer une saponification totale des fonctions esters. Après filtration et séparation du résidu solide, le liquide est acidifié à pH 3 avec une solution aqueuse de HCl (1 M) afin de convertir les composés hydrocarbonés en acides carboxyliques  
20 correspondants. Le liquide peut ensuite être analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou bien par chromatographie liquide haute performance (HPLC) afin de séparer et identifier les différents acides carboxyliques correspondant aux fonctions esters présents dans le bois ou matériau lignocellulosique traité.

25 On donnera ci-après des méthodes permettant d'identifier le type de catalyseur.

Ainsi une première méthode consiste à procéder à une détermination de la quantité d'extractibles. Cette méthode permet d'observer l'influence des divers traitements sur les extractibles du bois (initialement présents, ou issus de la  
30 dégradation du bois). On fait subir au bois traité puis micronisé des extractions avec plusieurs solvants, de polarités différentes : l'eau, l'éthanol, l'acétone, et le cyclohexane. Les extractions sont réalisées à l'aide d'appareil de Soxhlet

Dans le tableau ci-après sont regroupées les quantités d'extractibles des échantillons de bois traités, après extraction au Soxhlet avec divers solvants.

|                     | PERTE de MASSE (%) APRES EXTRACTION |         |         |             |
|---------------------|-------------------------------------|---------|---------|-------------|
|                     | Eau                                 | Ethanol | Acétone | Cyclohexane |
| Sans catalyse       | 14.8                                | 11.9    | 12.2    | 6.3         |
| Catalyse basique    | 17.1                                | 16.2    | 10.6    | 1.8         |
| Catalyse Acide fort | 25.3                                | 21.7    | 19.0    | 4.8         |

Comme on peut le voir, quel que soit le solvant d'extraction, ces résultats confirment les impressions visuelles : le traitement en catalyse acide fort ( $H_2SO_4$  0.3% molaire) qui est le plus dégradant et qui conduit à la formation de la plus grande quantité de composés extractibles en fin de réaction. Pour des quantités d'acide fort importantes (0.3% molaire), la pièce de bois noircie et a tendance à se désagréger et à présenter des défauts d'aspect.

A l'échelle microscopique, la paroi cellulaire des fibres est abîmée du fait de la catalyse acide.

Ainsi, par rapport à la figure 1, et d'un point de vue qualitatif, on peut constater au niveau de la figure 2, ~~basculé~~ que la surface du bois semble avoir été lissée par le traitement, cette surface du bois est homogène. Les fibres du bois (ligno-cellulosiques) visibles au microscope semblent intactes comparées à celles de la Figure 1. Le produit semble d'une part avoir une sorte d'action de décapage de la surface mais également permet une homogénéisation de la surface grâce au greffage. En effet, les chaînes greffées sont susceptibles de protéger les fibres ce qui les rend indiscernables au microscope.

De même au niveau de la figure 3, les fibres ligno-cellulosiques semblent être à nu. La présence de produit est beaucoup moins nette que précédemment (figure 2) ceci est logique car la photographie présente l'intérieur d'un bloc traité par le procédé d'invention. Le déchiquetage est dû soit au traitement, soit, probablement à l'arrachement des fibres lors de la découpe.

D'un point de vue quantitatif, on donne ci après un tableau qui exprime les valeurs d'absorption et de gonflement pour des fibres ligno-cellulosiques traitées et non traitées.